

Brevet N° **85953**
du 17.2.1982
Titre délivré : **- 2 SEP. 1983**

GRAND-DUCHÉ DE LUXEMBOURG

L- 2708



Monsieur le Ministre
de l'Économie et des Classes Moyennes
Service de la Propriété Intellectuelle
LUXEMBOURG

*by 18 m
A.S. 83*

Demande de Brevet d'Invention

I. Requête

Labofina S.A., rue de la Loi 33, B 1040 BRUXELLES, Belgique, (1)
représentée par Monsieur Jean Waxweiler, 21- 25, Allée Scheffer,
Luxembourg agissant en qualité de mandataire (2)

dépose(nt) ce dix-sept février mil neuf cent-quatre-vingt-deux (3)
à 15.00 heures, au Ministère de l'Économie et des Classes Moyennes, à Luxembourg :
1. la présente requête pour l'obtention d'un brevet d'invention concernant :

Composition polymère (4)

2. la délégation de pouvoir, datée de Bruxelles le 10.2.1982
3. la description en langue française de l'invention en deux exemplaires;
4. — planches de dessin, en deux exemplaires;
5. la quittance des taxes versées au Bureau de l'Enregistrement à Luxembourg,
le dix-sept février mil neuf cent quatre-vingt-deux

déclare(nt) en assumant la responsabilité de cette déclaration, que l'(es) inventeur(s) est (sont) :
Michel G.J.M.L. Daumerie, avenue Albert 1er 16, 6538 MANAGE (5)
William J.I. Bracke, Sint Gudula Dreef. 48, 1880 Merchtem,
Belgique

revendique(nt) pour la susdite demande de brevet la priorité d'une (des) demande(s) de
(6) / déposée(s) en (7) /
le / (8)

au nom de / (9)

élit(é lisent) pour lui (elle) et, si désigné, pour son mandataire, à Luxembourg
Jean Waxweiler, 21-25, Allée Scheffer, Luxembourg (10)

sollicite(nt) la délivrance d'un brevet d'invention pour l'objet décrit et représenté dans les
annexes susmentionnées, — avec ajournement de cette délivrance à 18 mois. (11)

Le mandataire

Jean Waxweiler

II. Procès-verbal de Dépôt

La susdite demande de brevet d'invention a été déposée au Ministère de l'Économie et des
Classes Moyennes, Service de la Propriété Intellectuelle à Luxembourg, en date du :

17.2.1982

à 15.00 heures



Pr. le Ministre
de l'Économie et des Classes Moyennes,
p. c.

[Signature]

A 68007

(1) Nom, prénom, firme, adresse — (2) s'il a lieu «représenté par ...» agissant en qualité de mandataire — (3) date du dépôt
en toutes lettres — (4) titre de l'invention — (5) noms et adresses — (6) brevet, certificat d'addition, modèle d'utilité — (7)
pays — (8) date — (9) déposant originaire — (10) adresse — (11) 6, 12 ou 18 mois.

MEMOIRE DESCRIPTIF

déposé à l'appui d'une

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

formée par

la Société dite : LABOFINA S.A.

pour

COMPOSITIONS POLYMERES

Inventeurs : Messieurs Michel G.J.M.L. DAUMERIE et William J.I. BRACKE

COMPOSITIONS POLYMERES

La présente invention se rapporte à des compositions de polymères d'oléfines ayant une résistance à la fissuration sous contrainte extérieure améliorée.

Plus particulièrement, la présente invention se rapporte à des compositions comprenant un polymère d'éthylène ayant une densité supérieure à 0,948 et un copolymère d'éthylène et d'une α -oléfine ayant de 3 à 8 atomes de carbone, cette composition polymère ayant une résistance à la fissuration sous contrainte extérieure nettement améliorée, tout en maintenant ou même en améliorant les autres propriétés physiques.

Il est bien connu, qu'une des propriétés importantes des matériaux moulés par soufflage est la résistance à la fissuration sous contrainte extérieure. Cependant, l'amélioration de cette propriété ne s'effectue jamais qu'au détriment d'autres propriétés très importantes, notamment la rigidité ou module de flexion.

Pour améliorer la résistance à la fissuration sous contrainte de polymères d'éthylène, on a déjà proposé de nombreuses méthodes mettant en oeuvre soit des catalyseurs, soit des comonomères, pour intervenir au niveau de la polymérisation. Ainsi, il est bien connu que, parmi les polymères de densités similaires, ceux ayant de plus faibles indices de fusion et de plus larges répartition de poids moléculaire possèdent généralement une meilleure résistance à la fissuration sous contrainte extérieure, ci-après dénommée RFCE. De même, à cet effet, on a déjà proposé d'introduire des comonomères destinés à abaisser la densité de façon à accroître la RFCE de polymères ayant des indices de fusion similaires. Cependant, ces améliorations se produisent le plus souvent au détriment de la rigidité.

D'autre part, lorsque l'on agit sur un autre facteur pour améliorer la RFCE, en élargissant la distribution du poids moléculaire, il en résulte souvent d'autres inconvénients au niveau des objets finis, l'inconvénient majeur étant le phénomène de gonflement des objets moulés par soufflage. En vue de remédier à ces divers inconvénients, on a également proposé d'effectuer des mélanges de polymères d'éthylène de densités différentes et de poids moléculaires différents.

En particulier, ces mélanges comprennent des quantités importantes de polyéthylène basse densité et de poids moléculaire élevé, ce qui conduit à une perte significative de résistance à la flexion. D'autre part, ces résines ont un indice de fusion très faible, généralement inférieur à 0,05, ce qui conduit à une mise en oeuvre moins aisée lors de leur passage en machine et conduit entre autre à un accroissement de la consommation d'énergie et à un ralentissement du débit machine. On a d'ailleurs constaté que de telles résines à faible indice de fusion, constituée généralement par du polyéthylène basse densité, perdent considérablement de leur résistance à la fissuration sous contrainte après un ou deux passages en machine. Ainsi, on a remarqué que de telles résines, qui ont une RFCE au départ d'environ 1000 heures, déterminée selon la méthode ASTM 1693-méthode B, n'ont plus qu'une RFCE de 16 heures après passage en machine.

Le but de la présente invention est de préparer une composition de polymères d'oléfine, adéquate pour la fabrication d'objets moulés par soufflage, qui ne possède plus les divers inconvénients cités ci-dessus.

La présente invention a pour objet une composition de polymères d'oléfine possédant une résistance à la fissuration sous contrainte extérieure particulièrement élevée par comparaison avec celle de polymères usuels ayant un indice de fusion similaire.

La composition de polymères d'oléfines de l'invention, ayant une résistance élevée à la fissuration sous contrainte extérieure, est caractérisée en ce qu'elle comprend un polymère d'éthylène de densité supérieure à 0,948 et d'indice de fusion supérieur à 0,1, et une quantité moindre d'un copolymère d'éthylène et d'une α -oléfine ayant de 3 à 8 atomes de carbone, ce copolymère ayant une densité comprise entre 0,91 et 0,94 et un indice de fusion supérieur à 0,1.

La composition de l'invention est particulièrement intéressante pour la fabrication d'objets moulés par soufflage, tels que flacons, bouteilles, ou encore fûts de faible capacité. En pratique, les résines polyoléfiniques utilisées pour fabriquer ces objets, plus particulièrement du polyéthylène haute densité, ont un indice de fusion déterminé selon la méthode ASTM 1238 condition E,

supérieur à 0,1, et généralement compris entre 0,1 et 2.

Par contre, d'autres objets également moulés par soufflage comme des fûts de plus grande capacité, sont préparés à partir de polyéthylène ayant un indice de fusion beaucoup plus faible et généralement inférieur à 0,05. Or, jusqu'à présent pour obtenir de telles résines ayant de bonnes propriétés de RFCE, on mélange un polyéthylène haute densité, par exemple supérieur à 0,948, avec une quantité importante de polyéthylène basse densité, par exemple comprise entre 0,88 et 0,94, représentant généralement plus de 60% en poids du mélange total, dont l'indice de fusion est considérablement plus faible que celui du polyéthylène haute densité utilisé.

Or, d'après la présente invention, il a été trouvé qu'on pouvait améliorer non seulement la RFCE mais également la résistance au choc, sans nuire aux autres propriétés physiques, en effectuant des mélanges nettement différents, dont les propriétés particulières ne pouvaient être prévues à partir de l'état de la technique. Ainsi, il est connu que pour des résines d'indice de fusion inférieur à 0,05, le mélange devait comporter une quantité importante de polyéthylène basse densité, généralement 70% en poids et plus du mélange total, les deux résines mélangées ayant des indices de fusion très différents; on a constaté qu'en appliquant cette technique à des résines ayant un indice de fusion supérieur à 0,1, cela n'apportait aucune amélioration du point de vue RFCE.

La Demanderesse a maintenant trouvé que l'on pouvait considérablement améliorer la RFCE et la résistance au choc des résines polyoléfiniques ayant un indice de fusion compris entre 0,1 et 2 en mélangeant une quantité de polymère d'éthylène d'une densité supérieure à 0,948 et d'indice de fusion supérieur à 0,1, avec une quantité moindre d'un copolymère d'éthylène et d'une α -oléfine ayant de 3 à 8 atomes de carbone, le copolymère ayant une densité comprise entre 0,91 et 0,94 et un indice de fusion supérieur à 0,1.

Afin d'augmenter la RFCE des résines polyoléfiniques, d'une manière significative, les compositions de l'invention contiennent avantageusement au moins 70 parties ^{poids} en ~~v~~de polyéthylène de densité supérieure à 0,948 et de préférence une

quantité de ce polyéthylène comprise entre 80 et 95 parties en poids, et inversement une quantité ne dépassant pas 30 parties en poids et de préférence comprise entre 5 et 20 parties en poids de copolymère d'éthylène et d' α -oléfine de densité comprise entre 0,91 et 0,94.

On a constaté que des quantités de copolymère d'éthylène et d' α -oléfine inférieures à 5 parties en poids dans la composition de l'invention, n'apportent pas d'amélioration significative de la RFCE. Par contre, on a constaté que des quantités de copolymère d'éthylène et d' α -oléfine de densité comprise entre 0,91 et 0,94, supérieures à 50% en poids dans la composition de l'invention, conduisent à des objets dont la rigidité est insuffisante.

D'autre part, la Demanderesse a également constaté, et ceci contrairement à ce qui est enseigné dans l'état de la technique au sujet de résine à plus faible indice de fusion, qu'il est avantageux que les indices de fusion des résines polyoléfiniques qui sont mélangées, soient généralement compris entre 0,1 et 2, et que le rapport de ces indices ne dépasse généralement pas 10. Avantageusement on utilise des résines dont le rapport des indices de fusion ne dépasse pas 5. On a d'ailleurs constaté que lorsque l'un ou l'autre des polymères utilisés était trop fluide, c'est-à-dire ayant un indice de fusion élevé, on réduisait considérablement la valeur de la résistance à la fissuration sous contrainte extérieure, à un niveau tel que les résines obtenues ne sont pas commercialisables.

Le polyéthylène de densité supérieure à 0,948 et d'indice de fusion supérieur à 0,1 peut être un homopolymère d'éthylène ou un copolymère d'éthylène avec environ de 0,2 à 2,5% d'un comonomère choisi parmi le propylène, le 1-butène, le 4-méthylpentène, le 1-hexène ou le 1-octène.

Ce polymère d'éthylène peut être préparé selon n'importe quel procédé connu permettant de produire du polyéthylène haute densité.

Cependant, on utilise un polymère d'éthylène préparé par polymérisation d'éthylène et d'une faible quantité de comonomère, d'environ 0,2%, en présence d'un catalyseur à l'oxyde de chrome sur un gel de silice, à une température de 80 à 120°C.

Le copolymère d'éthylène et d' α -oléfine de densité comprise entre 0,91 et

0,94 est généralement constitué par de l'éthylène et une α -oléfine choisie parmi le propylène, le 1-butène, le 4-méthylpentène, le 1-hexène ou le 1-octène, bien que le 1-hexène soit préféré.

La proportion d' α -oléfine dans le copolymère représente généralement de 3 à 10% du poids total. Le copolymère d'éthylène et α -oléfine dont la densité est comprise entre 0,91 et 0,94 peut être préparé selon n'importe quel procédé permettant de préparer des copolymères d'éthylène de basse densité, on utilise avantageusement des copolymères préparés par polymérisation en suspension, généralement dans un réacteur à boucles, en présence d'un catalyseur à l'oxyde de chrome et à l'oxyde de titane déposé sur un gel de silice, communément appelé catalyseur cogel. Un catalyseur ainsi qu'un procédé particulièrement appropriés pour préparer les copolymères de la présente invention sont décrits dans le brevet belge 845535 et les brevets américains n° 3947433, 3959178 et 4025707.

La composition de l'invention est obtenue par simple mélange des deux résines polyoléfiniques dans les proportions de l'invention.

Le mélange de ces résines peut être réalisé au moyen de tous procédés connus de l'homme de métier pour mélanger des polymères; cependant, on réalise avantageusement le mélange des résines polyoléfiniques dans une extrudeuse.

On a constaté, d'une manière inattendue, que les compositions de l'invention ont une résistance à la fissuration sous contrainte extérieure exceptionnellement élevée, qui atteint généralement des valeurs 5 fois plus élevées que celles des produits disponibles commercialement, tout en conservant une résistance à la flexion équivalente à celle des produits commerciaux.

D'autre part, on a également constaté que la résistance au choc mesurée selon la méthode ASTM D2463 par la hauteur de chute de l'objet fini qui a été moulé au départ des résines de l'invention, est nettement supérieure à celle des objets obtenus au départ des résines seules. Cet ensemble de résultats obtenus avec les compositions de l'invention, à savoir l'accroissement de la résistance au choc en même temps que l'accroissement de la RFCE tout en maintenant constante la résistance à la flexion, est un fait réellement remarquable, car jusqu'à présent

l'amélioration d'une de ces propriétés s'effectuait toujours au détriment des autres.

Les exemples suivants sont donnés afin de mieux illustrer la présente invention, mais sans pour autant en limiter la portée.

Exemple 1

On a fabriqué des flacons ASTM (ASTM D 2561), de 473 ml, moulés par soufflage à partir de la composition polymère suivante qui comprenait : 90% en poids d'un polyéthylène de densité 0,957 et d'indice de fusion 0,15 déterminé selon la méthode ASTM 1238 condition E, et 10% en poids d'un copolymère éthylène-hexène à 4% d'hexène ayant une densité de 0,938 et un indice de fusion de 0,14 déterminé selon la même méthode.

La résine finale obtenue avait une densité de 0,955 et un indice de fusion de 0,14.

La résistance à la fissuration sous contrainte extérieure a été déterminée de plusieurs manières, notamment selon le Bell Test qui s'effectue sur éprouvette, (méthode ASTM D 1693) et selon le Bottle Test qui s'effectue sur flacons (méthode ASTM D 2561). Selon cette méthode, on détermine le nombre d'heures après lequel 50% des flacons sont fissurés; cette valeur est dénommée F(50) et représente par conséquent une valeur moyenne. On a également déterminé le module de flexion

| | Bell Test ASTM D 1693-70 | ASTM D 790 Module de flexion (M Pa) | Bottle Test ASTM D 25 61 F(50)* |
|----------------------------|-----------------------------|--|---------------------------------------|
| composition de l'invention | 52 (h) | 1210 | 215 (h) |
| polyéthylène densité 0,957 | 26 (h) | 1202 | 45 (h) |

Exemple 2

Avec la composition préparée à l'exemple 1, on a fabriqué des flacons ASTM D 2561 de 473 ml. On les a soumis au test du Bottle Test selon la méthode ASTM D 25 61 et on a pris les résultats individuels de 6 flacons. On a donc rempli ces flacons avec une solution aqueuse à 10% de nonylphénol polyéthoxylé et on les a mis sous une pression de 900 g/cm² dans une étuve ventilée à 60°C.

| | Durée en heures |
|----------|-----------------|
| Flacon 1 | 425 |
| 2 | 430 |
| 3 | 138 |
| 4 | 652 |
| 5 | 112 |
| 6 | 513 |

Exemple 3

Avec la composition préparée à l'exemple 1, on a moulé par soufflage des flacons de 4 litres, sur lesquels on a déterminé la résistance au choc par mesure de la hauteur de chute de flacon.

On a comparé les résultats obtenus à ceux de flacons fabriqués à partir de polyéthylène de densité 0,957.

On a également mesuré la rigidité du flacon selon la méthode ASTM D 2659.

| | Résistance au choc (m) | Rigidité kg/mm |
|-------------------------------|---------------------------|-------------------|
| Composition de l'invention | 1,85 | 11,67 |
| Polyéthylène de densité 0,957 | 1,32 | 11,67 |

Exemple 4

A partir des deux résines utilisées dans l'exemple 1, on a préparé diverses compositions avec des proportions diverses des résines.

| | Polyéthylène densité 0,957 | copolymère polyéthylène-hexène densité 0,938 |
|----------|-------------------------------|---|
| Résine 1 | 75% | 25% |
| Résine 2 | 50% | 50% |
| Résine 3 | 30% | 70% |
| | Bell Test | Module de Flexion M Pa |
| Résine 1 | 94 | 1100 |
| Résine 2 | 245 | 950 |
| Résine 3 | 497 | 700 |

Exemple 5

On a préparé une composition polymère pour mouler par soufflage des flacons du type ASTM D 2561, à partir de

- 90% en poids d'un polymère d'éthylène de densité 0,955 et d'indice de fusion 0,2
- 10% en poids d'un copolymère éthylène-hexène de densité 0,938 et d'indice de fusion 0,4.

Les flacons préparés à partir de cette composition ont été soumis au Bottle Test selon la méthode ASTM D 2561.

On a trouvé une RFCE de 120 heures et un module de flexion de 1100 M Pa alors que le polymère d'éthylène de densité 0,955 utilisé seul conduisait à une RFCE de 58 heures, et à un module de flexion de 1100 M Pa.

- A titre de comparaison, on a préparé une composition à partir de
- 90% en poids d'un polymère d'éthylène de densité 0,955 et d'indice de fusion 0,2
 - et
 - 10% en poids d'un copolymère éthylène-hexène de densité 0,924 et d'indice de fusion 10.

La résistance à la fissuration sous contrainte extérieure de cette composition déterminée par le Bell Test ASTM 1693 condition B, est de 22 heures alors que celle du polymère d'éthylène de densité 0,955 utilisé seul était de 26 heures, déterminée selon la même méthode.

R E V E N D I C A T I O N S

- 1) Composition de polymères d'oléfines ayant une résistance élevée à la fissuration sous contrainte, caractérisée en ce qu'elle comprend un polymère d'éthylène de densité supérieure à 0,948 et d'indice de fusion supérieur à 0,1 et une quantité moindre d'un copolymère d'éthylène et d'une α -oléfine ayant de 3 à 8 atomes de carbone, ce copolymère ayant une densité comprise entre 0,91 et 0,94 et un indice de fusion supérieur à 0,1.
- 2) Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins 70 parties en poids et notamment entre 80 et 95 parties en poids d'un

polymère d'éthylène de densité supérieure à 0,948 et inversement une quantité ne dépassant pas 30 parties en poids et notamment comprise entre 5 et 20 parties en poids de copolymère d'éthylène et d' α -oléfine de densité comprise entre 0,91 et 0,94.

- 3) Composition selon les revendications 1 et 2, caractérisée en ce que les indices de fusion des polymères d'oléfines mélangés sont similaires.
- 4) Composition selon la revendication 3, caractérisée en ce que l'indice de fusion des polymères d'oléfines mélangés est compris entre 0,1 et 2, et que le rapport entre les indices de fusion des polymères d'oléfines pris séparément ne dépasse pas 10, et de préférence ne dépasse pas 5.
- 5) Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le polymère d'éthylène de densité supérieure à 0,948 est un homopolymère d'éthylène ou un copolymère d'éthylène avec environ de 0,5 à 2,5% d'un comonomère choisi parmi le propylène, le 1-butène, le 4-méthylpentène, le 1-hexène et le 1-octène.
- 6) Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que le copolymère d'éthylène et d' α -oléfine à densité comprise entre 0,91 et 0,94 contient environ 2 à 10% d'une α -oléfine choisie parmi le propylène, le 1-butène, le 1-hexène et le 1-octène.
- 7) Composition selon la revendication 6, caractérisée en ce que le copolymère d'éthylène et d' α -oléfine est de préférence un copolymère éthylène-hexène.
- 8) Produits moulés par soufflage et préparés à partir de compositions décrites dans l'une quelconque des revendications 1 à 7.